

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年3月25日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/024460 A1

(51) 国際特許分類: B41M 5/40

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011403

(22) 国際出願日: 2003年9月8日 (08.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-267593 2002年9月13日 (13.09.2002) ✓ JP
特願2002-305559
2002年10月21日 (21.10.2002) ✓ JP
特願2003-75368 2003年3月19日 (19.03.2003) ✓ JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 王子製紙株式会社 (OJI PAPER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒104-0061 東京都中央区銀座四丁目7番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 秦 俊朗 (HADA, Toshiro) [JP/JP]; 〒660-0811 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子製紙株式会社 尼崎研究セ

ンター内 Hyogo (JP). 松澤 茂治 (MATSUZAWA, Shige-haru) [JP/JP]; 〒660-0811 兵庫県 尼崎市 常光寺 4 丁目 3 番 1 号 王子製紙株式会社 尼崎研究センター内 Hyogo (JP). 田尻 政直 (TAZIRI, Masanao) [JP/JP]; 〒660-0811 兵庫県 尼崎市 常光寺 4 丁目 3 番 1 号 王子製紙株式会社 尼崎研究センター内 Hyogo (JP). 萬道 律雄 (MANDO, Ritsuo) [JP/JP]; 〒135-0062 東京都 江東区 東雲 1 丁目 1 0 番 6 号 王子製紙株式会社 東雲研究センター内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMAL RECORDING MATERIAL

(54) 発明の名称: 感熱記録体

(57) Abstract: A thermal recording material, which comprises (a) a transparent film, (b) a thermal recording layer which is formed on one surface of said transparent film and comprises an electron donating compound, an electron accepting compound and an adhesive, (c) a protective layer which is formed on said thermal recording layer and comprises an aqueous resin defined in the specification as a primary component, and (d) a backing layer which is formed on the other surface of said transparent film and comprises a pigment and an adhesive, wherein the backing layer contains spherical resin particles having a volume average particle diameter of 2 to 15 μ m in an amount of 0.2 to 5.0 mass % relative to the backing layer.(57) 要約: 開示されているのは、(a)透明フィルム、(b)該透明フィルムの一方向の面に形成された、電子供与性化合物、電子受容性化合物および接着剤を含有する感熱記録層、(c)該感熱記録層上に形成された、水性樹脂を主成分とする保護層、(d)該透明フィルムの他方の面に形成された、顔料および接着剤を含有する裏面層を備えた感熱記録体であって、裏面層中に、体積平均粒径2~15 μ mの球状樹脂粒子を裏面層に対して0.2~5.0質量%含有する感熱記録体である。

明 細 書

感熱記録体

5

技術分野

本発明は、電子供与性化合物と電子受容性化合物との発色反応を利用した感熱記録体に関するものである。

背景技術

10 電子供与性化合物と電子受容性化合物との発色反応を利用した感熱記録体は、比較的安価であり、記録機器がコンパクトで、且つその保守も容易であるため、ファクシミリ、ワードプロセッサ、各種計算機、ビデオ用、医療画像及びその他の用途の記録媒体として、幅広い分野において使用されている。

近年、医療画像用のレントゲン写真に代表される医療画像用の銀塩フィルムに
15 代わる記録媒体として、透明性と記録画質の優れた感熱記録体の開発要望が高まっている。しかし、透明性と記録画質を高めるために透明フィルム上に感熱記録層を設けた感熱記録体は、特にロール形態で使用される場合等に、高温状態に曝されると、おもて面と裏面とが密着して、ブロッキングが生じる。

かかる透明フィルム上に感熱記録層を設けた感熱記録体として、透明フィルム
20 の一方の面に感熱記録層を有し、他方の面に接着剤と粒径が $7.5 \sim 50 \mu\text{m}$ の顔料を含有する光反射防止層を有する感熱記録体が日本国特許第2761985号明細書に記載されている。この特許は、光反射防止層を設けることにより、支持体を通して透過画像を観察した場合の光沢を少なくし、画像品質を高めることを課題としており、ブロッキング防止の課題及びその解決手段を開示していない。

25 また、透明フィルム的一方の面に感熱記録層を設け、更に該感熱記録層上に樹脂及びフィラーを主体とする保護層を設け、透明フィルムの他方の面に接着剤と粒径が $1 \sim 6 \mu\text{m}$ 程度の球状の樹脂微粒子及び帯電防止剤を含有する帯電防止層を有する感熱記録体も知られている（特開平10-193796号公報）。この公報によると、上記感熱記録体は、帯電防止層に導電性金属酸化物などの帯電防止

剤及び上記球状樹脂微粒子を使用することにより、印字装置内の搬送をスムーズに行わせ、寸法精度の高い画像を形成し、ゴミなどの付着を防止し、また、ブロッキングを防止する、と記載されている。しかし、かかる感熱記録体は、高温状態に曝されると、おもて面と裏面とが密着して、ブロッキングすることがある。

5

発明の開示

本発明の課題は、高温条件、例えば、40℃、90%RHの条件下に曝されても、おもて面と裏面とが密着して、ブロッキングすることのない感熱記録体を提供することにある。

- 10 透明フィルム的一方の面（以下「おもて面」と称する）に、電子供与性化合物、電子受容性化合物および接着剤を含有する感熱記録層、並びに水溶性樹脂及び／又は水分散性樹脂（以下「水性樹脂」という）を主成分とする保護層を有し、他方の面（以下、「裏面」と称する）に顔料および接着剤を含有する裏面層を有する感熱記録体において、本発明は、上記の課題を解決するための一つ的手段として、
- 15 裏面層中に顔料として体積平均粒径2～15μmの球状樹脂粒子を裏面層に対して0.2～5.0質量%含有させることを特徴とするものである。

即ち、本発明は、次の感熱記録体を提供するものである。

項1 (a)透明フィルム、

- (b)該透明フィルム的一方の面に形成された、電子供与性化合物、電子受容性化合物および接着剤を含有する感熱記録層、
- 20

(c)該感熱記録層上に形成された、水性樹脂を主成分とする保護層、

(d)該透明フィルムの他方の面に形成された、顔料および接着剤を含有する裏面層を備えた感熱記録体であって、

- 裏面層中に、体積平均粒径2～15μmの球状樹脂粒子を裏面層に対して0.2
- 25 ～5.0質量%含有する感熱記録体。

項2 裏面層の平均厚さが、0.5～10μmであり、かつ、裏面層中の球状樹脂粒子の体積平均粒径より小さい項1記載の感熱記録体。

項 3 裏面層中の接着剤が、180～250℃のガラス転移温度を有する項1記載の感熱記録体。

項 4 裏面層中の接着剤が、ガラス転移温度180～250℃の（メタ）アクリルアミド系樹脂接着剤である項1記載の感熱記録体。

項 5 裏面層の接着剤が、更に、アイオノマー型ウレタン系樹脂を含有する請求項4記載の感熱記録体。

10 項 6 保護層中の水性樹脂が、重合度1500～3000、ケン化度95モル%以上のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールである項1記載の感熱記録体。

項 7 保護層が、さらに水性樹脂としてアイオノマー型ウレタン系樹脂を含有する項6記載の感熱記録体。

15

項 8 アイオノマー型ウレタン系樹脂が、アセトアセチル変性ポリビニルアルコールに対して10～60質量%の量で存在する項7記載の感熱記録体。

項 9 保護層が、更に、アルキルリン酸塩、ワックスおよび高級脂肪酸アミドからなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物と、フッ素系界面活性剤を含有する項1記載の感熱記録体。

項 10 アルキルリン酸塩、ワックスおよび高級脂肪酸アミドからなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物とフッ素系界面活性剤との合計量が、保護層に対して0.5～15質量%である項9記載の感熱記録体。

25

項 11 フッ素系界面活性剤に対して、アルキルリン酸塩、ワックスおよび高級脂肪酸アミドからなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物が50～800質量%の量で存在する項9記載の感熱記録体。

項 1 2 保護層が、ワックスおよび高級脂肪酸アミドからなる群から選ばれた化合物、アルキルリン酸塩及びフッ素系界面活性剤を含有する項 1 記載の感熱記録体。

5

項 1 3 保護層が、アルキルリン酸塩、高級脂肪酸アミド及びフッ素系界面活性剤を含有する請求項 1 記載の感熱記録体。

10 項 1 4 感熱記録層中の接着剤が、アイオノマー型ウレタン系樹脂およびスチレンーブタジエン系樹脂である項 1 記載の感熱記録体。

項 1 5 アイオノマー型ウレタン系樹脂 1 0 0 質量部に対して、スチレンーブタジエン系樹脂が 1 0 0 ~ 3 0 0 質量部存在している項 1 4 記載の感熱記録体。

15 項 1 6 感熱記録層中の電子供与性化合物が、ロイコ染料であり、該ロイコ染料が、樹脂膜に内包されたマイクロカプセル形態または樹脂中に含有された複合粒子の形態にある項 1 に記載の感熱記録体。

項 1 7 感熱記録層の厚さが 1 5 ~ 3 0 μm である項 1 4 記載の感熱記録体。

20

項 1 8 透明フィルムが、厚さ 4 0 ~ 2 5 0 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムである項 1 記載の感熱記録体。

項 1 9 感熱記録体のヘーズ値が、1 0 ~ 5 0 % である項 1 記載の感熱記録体。

25

発明の詳細な記述

透明フィルム

透明フィルムとしては、無延伸または二軸延伸されたポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネ

ートフィルムなどが挙げられる。かかるフィルムの厚さとしては、広い範囲から適宜選択できるが、 $40 \sim 250 \mu\text{m}$ 程度であるのが、裏面層塗液や感熱記録層塗液の塗工性の観点から好ましい。

5 透明フィルムは、シャウカステン（医師がX線写真を観察するためのビューボックス）適性を高めるために、ヘーズ値が10%以下となる範囲で特定の色、例えば、青色に着色されていてもよい。

また、感熱記録体のヘーズ値としては、10～50%程度、特に10～35%程度が好ましい。感熱記録体のヘーズ値をこの範囲に調節することは、下記の裏面層、感熱記録層、保護層の成分、塗布量等を本明細書に記載の範囲内で適宜選
10 択することにより行うことができる。

裏面層

本発明に従い、透明フィルム的一方の面（おもて面）に、感熱記録層、並びに保護層を形成し、他方の面（裏面）に顔料および接着剤を含有する裏面層を形成し、
15 かつ裏面層中に顔料として体積平均粒径 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ の球状樹脂粒子を裏面層に対して0.2～5.0質量%、より好ましくは0.3～3.5質量%程度含有させることにより、 40°C 、90%RHの条件下に曝されても、おもて面と裏面とが密着して、ブロッキングすることのない感熱記録体が得られる。

<裏面層用の顔料>

20 体積平均粒径 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ の球状樹脂粒子の裏面層に対する使用量が、0.2質量%未満になると、おもて面と裏面とが密着して、ブロッキングを抑制する効果が著しく低下し、5.0質量%を越えると感熱記録体のヘーズ値が低下する恐れがある。

また、体積平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満の球状樹脂粒子を使用すると、ブロッキング
25 を抑制する効果が著しく低下し、一方、体積平均粒径が $15 \mu\text{m}$ を越える球状樹脂粒子を使用すると、該樹脂粒子が裏面層から容易に脱落したり、感熱記録体のおもて面に傷がつく恐れがある。体積平均粒径としては $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度がより好ましい。

なお、本明細書において、球状樹脂粒子の「体積平均粒径」は、コールターカ

ウンター法により測定したものである。

裏面層中に使用する球状樹脂粒子は、完全な真球であるのが好ましいが、完全な真球でなくてもよく、真球度としては、特に限定されないが、0.7以上であればよい。ここで、真球度は、樹脂粒子の短径(X)の長径(Y)に対する比(X/Y)で表される値である。

また、球状樹脂粒子を構成する樹脂としては、例えばアクリル系樹脂、スチレン系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂などが挙げられる。なかでも、アクリル系樹脂およびスチレン系樹脂は安価で好ましい。特に、アクリル系樹脂、なかでもメチルメタクリレート樹脂が安価で、しかも強度に優れ、好ましい。

かかる球状樹脂粒子は、公知で入手容易であり、種々のものが市販されている。

<裏面層用の接着剤>

裏面層中の接着剤としては、例えばカゼイン、ポリビニルアルコール系樹脂、ジイソブチレンー無水マレイン酸系樹脂、スチレンー無水マレイン酸系樹脂、アクリル系樹脂（たとえば、アクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体ラテックス等）、(メタ)アクリルアミド系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ウレタン系樹脂などが挙げられる。

本明細書及び請求の範囲において、「(メタ)アクリルアミド」なる表現は、メタクリルアミドおよびアクリルアミドからなる群から選ばれた少なくとも一種という意味である。

かかる接着剤のガラス転移(Tg)温度としては、特に限定されることなく広い範囲から適宜選択できるが、一般には、180～250℃が好ましく、200～230℃のものがより好ましい。

特に、ガラス転移温度が180～250℃、特に200～230℃の(メタ)アクリルアミド系樹脂接着剤を使用すると、記録前及び記録後の低温環境における記録層側へのカールを抑制する効果が得られる。かかる(メタ)アクリルアミド系樹脂の中でも、例えば、シェル部が(メタ)アクリルアミド系樹脂でコア部がアクリル酸エステル系樹脂からなるコア・シェル型ラテックス(コア部：シェル部の質量比1：1～5)が好ましい。かかるコア・シェル型ラテックスは公知

であり、例えば、特開平5-69665号公報に記載されており、また、市販もされている。

上記コア/シェル構造を有する樹脂粒子のシェル部の樹脂は、シード粒子水分散液の存在下に、1種以上のモノマーをシード重合して得られる。そのシェル部の樹脂としては、例えばメタクリルアミドおよびアクリルアミドからなる群から
5 選ばれた少なくとも一種がシード重合された樹脂が特に好ましい。

かかる樹脂は、公知の方法、例えば、特開平5-69665号公報に記載されている方法に従い、メタクリルアミドおよびアクリルアミドからなる群から選ばれた少なくとも一種を、不飽和単量体の疎水性重合粒子（シード粒子）を核として、乳化重合することにより得られる。
10

（メタ）アクリルアミドをシード重合させる際に、必要であれば、（メタ）アクリルアミドと共重合が可能な他の不飽和単量体を併用することもできる。かかる他の不飽和単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、
15 （メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸-2-アミノエチル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、タイコン酸、フマル酸、クロトン酸、（メタ）アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

シード重合されたシェル部の樹脂中の（メタ）アクリルアミドの含有量としては、シード重合されたシェル部の樹脂に対して、50~100質量%であり、好ましくは70~100質量%である。
20

シード粒子としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル系ラテックス、スチレン-ブタジエン系ラテックス、スチレン-アクリル酸エステル系ラテックス等の各種公知のラテックス粒子が挙げられる。また、シード粒子中にも（メタ）アクリルアミドが共重合されていてもよい。
25

なお、本発明において、裏面層に使用する接着剤のガラス転移温度は、上記のようなコア・シェル型の樹脂の場合は、シェルを構成する樹脂のガラス転移温度

を指すものとする。

ガラス転移温度が180～250℃の接着剤の使用比率としては、裏面層の全固形量に対して30～99.8質量%程度、特に50～80質量%程度が好ましい。

- 5 必要に応じて、裏面層中に、更にウレタン系樹脂接着剤、特に、アイオノマー型ウレタン系樹脂を全接着剤に対して3～30質量%程度、特に5～20質量%程度含有させることにより、裏面層と透明フィルム支持体との接着性が向上する。

- かかるアイオノマー型ウレタン系樹脂としては、例えば、特開平5-8542号公報（特に、段落番号0017および0019）に記載されているものが使用
10 できる。かかるアイオノマー型ウレタン系樹脂は、従来の乳化剤等によりポリウレタン樹脂を水中に分散させたエマルジョンタイプとは異なり、イオン性を有するウレタン樹脂、すなわちアイオノマー型ウレタン系樹脂が有するイオン基により、乳化剤や有機溶剤を使用することなく、水中に溶解ないし極めて微細な粒子状に分散させたいわゆるコロイド分散型の水性ウレタン樹脂である。アイオノマ
15 ー型ウレタン系樹脂の具体的な例としては、例えば、大日本インキ化学社製のハイドランHWシリーズ、ハイドランAPシリーズ、第一工業製薬社製のスーパーフレックスシリーズ等が挙げられる。

裏面層中の全接着剤の使用比率としては、裏面層の全固形量に対し80～99.8質量%程度、特に90～99.5質量%程度であるのが好ましい。

- 20 <裏面層の形成法など>

裏面層は、例えば水を媒体とし、体積平均粒径2～15 μ mの球状樹脂粒子、接着剤、および必要に応じて下記の感熱記録層に含有される添加剤を混合攪拌して得られる裏面層用塗液を透明フィルムの裏面側に塗布乾燥して形成される。

- 裏面層の厚さとしては、特に限定されないが、裏面層の平均厚さとしては0.5～10 μ m程度が好ましく、より好ましくは2～6 μ m程度である。また、裏
25 面層の平均厚さが、裏面層中の球状樹脂粒子の体積平均粒径より小さいと、感熱記録体の表裏の摩擦抵抗が下がり、シート状の感熱記録体用プリンター内での重送トラブル（即ち、シート状の感熱記録体が、同時に二枚以上フィードされること）を抑制する効果が得られる。なお、裏面層の平均厚さは、電子顕微鏡により

測定したものである。

裏面層用塗液の乾燥後の塗布量は、一般には $0.1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 、特に $0.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であるが、前記のように、重送トラブルを抑制する観点からは、裏面層の平均厚さが $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ となるような量で塗布するのが好ましい。

- 5 本発明の感熱記録体は、特定の裏面層を設けることにより、耐ブロッキング性と記録前後の耐カール性に優れた感熱記録体が得られるが、更に記録後の耐カール性をより高めるために、感熱記録体にバックカール処理を施すことも可能である。バックカール処理とは、具体的には、各層を塗布した後、得られた感熱記録体を保護層が外側となるように巻取り、その状態でキュアリングすることにより、
- 10 バック側（裏面側）に巻癖が付与することを指す。また、バックカールの状態をより精密に制御したい場合は、シート状に断裁した感熱記録体を、カールの付いた金属板等を用いてバックカールを付けた状態に固定し、キュアリング処理を施すこともできる。キュアリング処理の条件としては、種々の条件が採用できるが、例えば、温度が $30 \sim 50^\circ\text{C}$ 、湿度 $20 \sim 80\% \text{ RH}$ の条件下に $1 \sim 5$ 日放置す
- 15 ることにより行うのが好ましい。

感熱記録層

- 感熱記録層中に含有される電子供与性化合物と電子受容性化合物との組合せによる感熱記録方式としては、例えばロイコ染料と呈色剤との組合せ、ジアゾニウム塩とカプラーとの組合せ、有機銀塩と還元剤の組み合わせ、鉄、コバルト、銅
- 20 など遷移元素とキレート化合物との組合せ、芳香族イソシアネート化合物とイミノ化合物との組合せなどが挙げられるが、ロイコ染料と呈色剤との組合せが発色濃度に優れるため、好ましく用いられる。以下、ロイコ染料と呈色剤との組合せからなる感熱記録体について詳細に述べる。

25 <ロイコ染料及び呈色剤>

ロイコ染料および呈色剤としては、各種公知のものが使用できる。ロイコ染料の具体例としては、例えば3-[2, 2-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)ビニル]-3-(4-ジエチルアミノフェニル)フタリド、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-

- (4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6, 8-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ペンチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3, 3-ビス〔1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル〕-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3-p-(p-ジメチルアミノアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-p-(p-クロロアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-[1, 1-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)]-3-p-ジエチルアミノフェニルフタリド、3, 3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド、3, 3-ビス(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-4-アザフタリドなどが挙げられる。

勿論、これらに限定されるものではなく、また二種以上を併用することも可能である。また、ロイコ染料の使用量は、使用する呈色剤により異なるため限定できないが、感熱記録層全固形分に対して5～35質量%程度、特に8～25質量%程度が好ましい。

- 25 呈色剤としては、例えば4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、3, 3'

ージアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2'-ビス〔4-
- (4-ヒドロキシフェニル) フェノキシ〕ジエチルエーテル、4, 4'-ビス
〔(4-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル) ウレイド〕ジフェニ
ルスルホン、N-p-トルエンスルホニル-N'-3-(p-トルエンスルホニ
5 ルオキシ) フェニルウレア、3, 3'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカ
ルボニルアミノ) ジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステ
ル、N, N'-ジ-m-クロロフェニルチオ尿素、N-p-トリルスルホニル-N'
-フェニルウレア、4, 4'-ビス(p-トリルスルホニルアミノカルボニ
ルアミノ) ジフェニルメタン、4-〔2-(p-メトキシフェノキシ) エチルオ
10 キシ〕サリチル酸亜鉛、4-〔3-(p-トリルスルホニル) プロピルオキシ〕
サリチル酸亜鉛、5-〔p-(2-p-メトキシフェノキシエトキシ) クミル〕
サリチル酸亜鉛などが挙げられる。

ロイコ染料と呈色剤との使用比率は、用いるロイコ染料や呈色剤の種類に応じ
て適宜選択されるものであり、特に限定するものではないが、一般にロイコ染料
15 1質量部に対して1~10質量部、好ましくは2~6質量部程度の呈色剤が使用
される。

なお、ロイコ染料を、樹脂膜に内包されたマイクロカプセル形態または樹脂中
に含有された複合粒子の形態で使用するにより、ヘーズ値の低い感熱記録体
が得られ、好ましい。マイクロカプセルおよび複合粒子の体積平均径としては、
20 0.5~3.0 μm 程度、特に0.5~2.0 μm 程度が好ましい。マイクロカ
プセル化されたロイコ染料は、公知であり、例えば、米国特許第4, 682, 1
94号に記載されている。また、ロイコ染料が樹脂中に含有された複合粒子も公
知であり、例えば、米国特許第5, 804, 528号に記載されている。これら
米国特許の開示は引用により明細書に取り入れられる。

25 特に好ましい複合粒子としては、ロイコ染料と、ポリウレアまたはポリウレア
ポリウレタン樹脂とからなる複合粒子である。この好ましい複合粒子について説
明すると、次の通りである。

ロイコ染料と、ポリウレアまたはポリウレアポリウレタン樹脂とからなる複合
粒子は、例えば多価イソシアネート化合物とロイコ染料とを溶解した油性溶液を

ポリビニルアルコールなどの親水性保護コロイド溶液中に平均粒子径が0.5～3 μm程度となるように乳化分散後、多価イソシアネート化合物の高分子化反応を促進させることにより得られる。複合粒子に対するロイコ染料の含有比率としては、5～70質量%程度、好ましくは30～60質量%程度である。

- 5 複合粒子中の特定のロイコ染料は外部との隔離性が高く、熱や湿度による地肌カブリや発色画像の消色が少なく、特定のロイコ染料が複合粒子の樹脂成分と均一に混ざり合っているためか、感熱記録層の透明度が特定のロイコ染料のみからなる粒子状態で使用する場合に比較して高められる効果が得られる。

- 10 多価イソシアネート化合物は、水と反応して、アミン化合物を生成し、そのアミン化合物と多価シソシアネート化合物とが反応してポリウレアを形成する。かかる反応と、さらに水酸基を有する有機化合物と多価イソシアネート化合物との反応により、ポリウレアーポリウレタンを形成する。

- 15 多価イソシアネート化合物は、それ単独のみで使用してもよいし、または多価イソシアネート化合物およびこれと反応するポリオール及びポリアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種との混合物、或いは多価イソシアネート化合物とポリオールの付加物、ビウレット体、イソシアヌレート体などの多量体の形態で使用してもよい。

- 20 これら多価イソシアネート化合物に特定のロイコ染料を溶解し、この溶液を、ポリビニルアルコールなどの保護コロイド物質を溶解含有している水性媒体中に乳化分散し、さらに必要によりポリアミンなどの反応性物質を混合後、この乳化分散液を加温することにより、高分子形成性原料を重合させることによって高分子化し、それによって特定のロイコ染料と高分子物質とからなる複合粒子を形成することができる。

- 25 多価イソシアネート化合物としては、例えばp-フェニレンジイソシアネート、1,3-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレン-1,4-ジイソ

シアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ブチレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 4-ジイソシアネート、4, 4', 4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、トルエン-2, 4, 6-トリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物、2, 4-トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物、キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物などが挙げられる。

また、ポリオール化合物としては、例えばエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、プロピレングリコール、1, 3-ジヒドロキシブタン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 5-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジヒドロキシシクロヘキサン、ジエチレングリコール、フェニルエチレングリコール、
15、ペンタエリスリトール、1, 4-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 3-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、p-キシリレングリコール、m-キシリレングリコール、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2-ヒドロシアクリレートなどが挙げられる。

20 また、ポリアミン化合物としては、例えばエチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチルピペラジン、トリエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチルアミノプロピルアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどが挙げられる。

25 もちろん、多価イソシアネート化合物、ポリアミン、多価イソシアネートとポリオールの付加物およびポリオール化合物などは、前記化合物に限定されるものではなく、また必要に応じて二種以上を併用してもよい。

<保存性改良材及び増感剤>

感熱記録層には、記録部の保存安定性を高めるための保存性改良剤、および記

録感度を高めるための増感剤を含有させることもできる。かかる保存性改良剤の具体例としては、例えば2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 3, 5-トリス-(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌル酸、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル) ブタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン等のヒンダードフェノール化合物、1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、4, 4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ) ジフェニルスルホン、テレフタル酸ジグリシジル、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等のエポキシ化合物、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスフェイトのナトリウムまたは多価金属塩、ビス(4-エチレンイミノカルボニルアミノフェニル) メタン等が挙げられる。

増感剤の具体例としては、例えばステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、テレフタル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、2-ナフチルベンジリエーテル、m-ターフェニル、p-ベンジルビフェニル、p-トリルビフェニリエーテル、ジ(p-メトキシフェノキシエチル) エーテル、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ) エタン、1, 2-ジ(4-メチルフェノキシ) エタン、1, 2-ジ(4-メトキシフェノキシ) エタン、1, 2-ジ(4-クロロフェノキシ) エタン、1, 2-ジフェノキシエタン、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-(3-メチルフェノキシ) エタン、p-メチルチオフェニルベンジリエーテル、1, 4-ジ(フェニルチオ) ブタン、p-アセトトルイジド、p-アセトフェネチジド、N-アセトアセチル-p-トルイジン、ジ(β-ビフェニルエトキシ) ベンゼン、シュウ酸ジ-p-クロロベンジリエステル、シュウ酸ジ-p-メチルベンジリエステル、シュウ酸ジベンジリエステル等が挙げられる。

これらの保存性改良剤の使用量は特に限定されないが、一般に呈色剤1質量部に対して0.01～4質量部程度である。増感剤の使用量は特に限定されないが、一般に呈色剤1質量部に対して0.01～4質量部程度である。

＜感熱記録層用の接着剤＞

- 5 感熱記録層形成のために使用される接着剤としては、例えばデンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カゼイン、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ジアセトンアクリルアミド変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、ジイソブチレン・無水マレイン酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、スチレンーアクリル酸共重合体等の水溶性接着剤類、および酢酸ビニル系樹脂、スチレンーブタジエン系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂等の水分散性接着剤類が挙げられる。
- 10

- なかでも、ウレタン系樹脂とスチレンーブタジエン系樹脂との併用が好ましく、
15 特にアイオノマー型ウレタン系樹脂とスチレンーブタジエン系樹脂とを併用することにより、サーマルヘッドによる記録時の印加エネルギーを強くしても、記録画像部のエッジ部が滲まない効果が得られる。

- 通常、印加エネルギーを強くすると記録画像部のエッジ部が滲む現象は、支持体に透明フィルムを用い、かつ感熱記録層の厚さが10 μ mを越えると発生し易くなるが、
20 アイオノマー型ウレタン系樹脂とスチレンーブタジエン系樹脂とを併用することにより、感熱記録層の厚さが15～30 μ mであっても、記録画像部のエッジ部のニジミを抑制する効果、並びに記録画像の階調性に優れた効果が得られる。

- 該アイオノマー型ウレタン系樹脂としては、前記裏面層に接着剤の一つとして
25 添加し得るものが使用できる。

アイオノマー型ウレタン系樹脂とスチレンーブタジエン系樹脂との使用割合としては特に限定されないが、アイオノマー型ウレタン系樹脂100質量部に対してスチレンーブタジエン系樹脂を100～300質量部程度、特に100～200質量部程度が好ましい。

感熱記録層中の接着剤の使用比率、特に、アイオノマー型ウレタン系樹脂とスチレン-ブタジエン系樹脂との合計使用比率は、感熱記録層に対して10～40質量%程度、好ましくは15～35質量%程度である。

- アイオノマー型ウレタン系樹脂およびスチレン-ブタジエン系樹脂は、各々、
5 ラテックスの形態で使用される。

＜添加剤＞

- 更に、感熱記録層には各種添加剤を含有することもできる。かかる添加剤としては、例えば一次粒子の平均粒子径が0.01～2.0 μm 程度の無定形シリカ、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化チタン、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、クレー、焼成カオリン、尿素・ホルマリン樹脂フィラー等の顔料類、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホコハク酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム、脂肪酸金属塩等の界面活性剤類、滑剤、消泡剤、増粘剤、pH調整剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、架橋剤、蛍光染料、着色染料等が挙げられる。勿論、これらに限定されるものではなく、また2種類以上を併用することも可能である。
- 10
- 15

＜感熱記録層の形成法＞

- 感熱記録層は、水を分散媒体とし、例えばロイコ染料、呈色剤、必要により増感剤、保存性改良剤などを、共に或いは別々に、ボールミル、アトライター、サンドミルなどの攪拌・粉碎機により平均粒子径が3 μm 以下、好ましくは2 μm 以下となるように微粉碎した後、少なくとも接着剤を添加して感熱記録層用塗液を調製し、得られた塗液を透明フィルムのおもて面に、乾燥後の厚さが、例えば、3～35 μm 程度、好ましくは15～30 μm 程度となるように塗布乾燥して形成される。一般には、感熱記録層用塗液を、乾燥後の塗布量が3～35 g/m^2 程度、好ましくは15～30 g/m^2 程度となるように、透明フィルムのおもて面に塗布乾燥すればよい。
- 20
- 25

保護層

感熱記録層上には、記録走行性、耐摩擦カブリ性、耐薬品性および裏面層との耐ブロッキング性を高めるために成膜性を有する水性樹脂を主成分とする保護層

を設ける。これにより、更に感熱記録体の透明性が高められる効果が得られる。

かかる保護層中の水性樹脂としては、例えば上記感熱記録層中に含有される接着剤として使用される水溶性樹脂及び水分散性樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

- 5 上記水溶性樹脂及び上記水分散性樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の使用量は、広い範囲から適宜選択できるが、一般には、保護層に対して、40～95質量％程度、好ましくは50～80質量％程度である。

- 10 上記水性樹脂のなかでも、重合度1500～3000、ケン化度95モル％以上のアセトアセチル変性ポリビニルアルコール(以下、「特定のアセトアセチル変性ポリビニルアルコール」と称する)が、裏面層との耐ブロッキング性をより高めるため、好ましい。

- 15 特定のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールの重合度が1500未満になると、サーマルヘッドにより印加エネルギーを高めて記録すると記録部表面が荒れてシャウカステン適性が低下する場合があります、また重合度が3000を越えると保護層を形成するための保護層用塗液の粘度を塗工可能範囲にするには、保護層用塗液の濃度を下げる必要があり、そのため保護層用塗液の塗工性が低下し、均一な保護層面が得られない恐れがある。

特定のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールの重合度としては2100～2500程度がより好ましい。

- 20 特定のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールのケン化度が95モル％未満になると、記録時にサーマルヘッドによる保護層面にスティッキングが発生して記録画質が低下する恐れがある。

- 25 また、特定のポリビニルアルコールのケン化度が95モル％未満になると、保護層の耐水性を高めるために、更に水性樹脂としてアイオノマー型ウレタン系樹脂を含有させた際、特定のポリビニルアルコールとアイオノマー型ウレタン系樹脂と相溶性が低いためか、保護層面が白濁化して感熱記録体の透明性が低下して、シャウカステン適性が低下する。

特定のポリビニルアルコールのアセトアセチル化変性度が0.5～10モル％程度が好ましい。アセトアセチル化変性度が0.5モル％未満になると耐水性が

低下する恐れがあり、また10モル%を超えるとアセトアセチル変性ポリビニルアルコール自体の水への溶解性が低下するだけでなく、保護層の耐水性も低下する恐れがある。

- 更に、必要に応じて、上記特定のポリビニルアルコールに加えて、保護層中に
- 5 水性樹脂としてアイオノマー型ウレタン系樹脂を含有させることができ、これにより、記録時における耐スティッキング性がより高められると共に保護層の耐水性が高められる効果が得られる。該アイオノマー型ウレタン系樹脂としては、前記裏面層に接着剤の一つとして添加し得るものが使用できる。

- 保護層中のアイオノマー型ウレタン系樹脂は、特定のアセトアセチル変性ポリ
- 10 ビニルアルコールに対して10～60質量%程度、特に20～50質量%程度の量で使用するのが好ましい。アイオノマー型ウレタン系樹脂が特定のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールに対して10質量%未満になると耐水性改良効果が少なく、60質量%を越えると記録部の耐薬品性が低下する恐れがある。

- 感熱記録層中に、保護層中の特定のアセトアセチル変性ポリビニルアルコール
- 15 と架橋反応する架橋剤を添加することによって、その上に形成される保護層の成膜性および保護層と感熱記録層との密着性が向上すると共に耐水性が改良される。かかる架橋剤としては、例えば、グリオキザール、アジピン酸ジヒドラジド、ジメチロール尿素、ジアルデヒド澱粉、メラミン樹脂、ポリアミドアミン-エピクロロヒドリン樹脂、ホウ砂、ホウ酸、炭酸ジルコニウムアンモニウムが例示さ
- 20 れる。架橋剤の使用量は、保護層中の特定のアセトアセチル変性ポリビニルアルコール100質量部に対して、1～20質量部程度、特に2～15質量部程度であるのが好ましい。

- 更に、保護層中には、例えば炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化チタン、無定形シリカ、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、タルク、カ
- 25 オリン、スチレン樹脂フィラー、ナイロン樹脂フィラー、尿素・ホルマリン樹脂フィラーなどの顔料類、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの滑剤類、パラフィン、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナウバワックスなどのワックス類、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキル

エチレンオキシド付加物、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルカルボン酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルエチレンオキシドなどの界面活性剤類、ステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド類などの助剤を添加することも
5 できる。

なかでも、アルキルリン酸塩、ワックスおよび高級脂肪酸アミドからなる群から選ばれた少なくとも一種と、フッ素系界面活性剤とを含有させることにより、サーマルヘッドへの粕付着による記録画質低下がなく、しかも耐スティッキング性に優れた効果が得られる。

10 特に、フッ素系界面活性剤と、アルキルリン酸塩と、ワックスまたは高級脂肪酸アミドとを併用するのが好ましく、とりわけフッ素系界面活性剤、アルキルリン酸塩および高級脂肪酸アミドを併用するのが好ましい。

アルキルリン酸塩、ワックスおよび高級脂肪酸アミドからなる群から選ばれた少なくとも一種と、フッ素系界面活性剤との使用割合としては、フッ素系界面活
15 性剤に対してアルキルリン酸塩、ワックスおよび高級脂肪酸アミドからなる群から選ばれた少なくとも一種50～800質量%が好ましく、特に100～500質量%がより好ましい。

フッ素系界面活性剤およびアルキルリン酸塩と、ワックスまたは高級脂肪酸アミドとを併用する場合は、フッ素系界面活性剤に対してアルキルリン酸塩は10
20 ～100質量%程度が好ましく、ワックスまたは高級脂肪酸アミドは50～600質量%程度が好ましい。

保護層中のアルキルリン酸塩、ワックスおよび高級脂肪酸アミドからなる群から選ばれる少なくとも一種と、フッ素系界面活性剤との合計使用量としては保護層に対して0.5～15質量%が好ましく、特に3～12質量%がより好ましい。

25 フッ素系界面活性剤としては、アニオン性またはノニオン性のものが好ましく、例えばパーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物などが挙げられる。かかる化合物中のアルキルとしては、炭素数6～30程度が好ましく、また塩としてはリチウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好まし

い。なかでも、ノニオン性のパーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物（特に、エチレンオキシド付加モル数5～20程度のもの）が特に好ましい。

- アルキルリン酸塩としては、例えば炭素数8～24程度のモノアルキルリン酸エステル塩またはジアルキルリン酸エステル塩が好ましく、その塩としてはリチウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好ましい。なかでも、モノアルキルリン酸カリウムが特に好ましい。

ワックスとしては、融点が50～120℃程度のパラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどがある。なかでも、ポリエチレンワックスが好ましい。

- 10 高級脂肪酸アミドとしては、炭素数16～24の高級脂肪酸アミド、例えばステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミドなどが挙げられる。なかでも、ステアリン酸アミドが好ましい。

ワックスおよび高級脂肪酸アミドの体積平均粒径としては、特に限定されないが、一般には0.1～3.0 μm 程度が好ましく、より好ましくは0.1～2.

- 15 0 μm 程度である。

保護層は、一般には水を媒体とし、水性樹脂、必要により顔料類、架橋剤類、ワックス類、高級脂肪酸アミド類、界面活性剤類等と共に混合攪拌して調製された保護層用塗液を乾燥後の塗工量が0.5～10 g/m^2 程度、好ましくは1～5 g/m^2 程度となるように感熱記録層上に塗布乾燥して形成される。

20

支持体上に上記の各層用の塗液を塗布する方法としては、スロットダイ法、スライドビード法、カーテン法、エアナイフ法、ブレード法、グラビア法、ロールコーター法、スプレー法、ディップ法、バー法、及びエクストルージョン法等の既知の塗布方法の何れを採用してもよい。

- 25 各層を形成した後、スーパーカレンダーやソフトカレンダー等の既知の平滑化方法を用いて平滑化処理することは、その発色感度を高めることに効果がある。感熱記録層面や保護層面を、カレンダーの金属ロール及び弾性ロールの何れに当てて処理してもよい。

発明を実施するための最良の形態

本発明を下記実施例により更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお、特に断らない限り、「部」及び「%」はそれぞれ「質量部」及び「質量%」を示す。また、「体積平均粒径」は、裏面層に使用する球状樹脂粒子についてはコールターカウンター法により測定したものであり、その他は、特に断らない限り、レーザ光回折法により測定したものである。

実施例 1

・裏面層用塗液の調製

- 10 接着剤としてシェル部がアクリルアミド系樹脂（ガラス転移温度：218℃）でコア部がアクリル酸エステル樹脂（ガラス転移温度：10℃）からなるコア・シェル型ラテックス〔三井化学社製、バリアスター（登録商標）B-1000、コア部：シェル部の質量比（1：1.5）、固形分20%〕425部とアイオノマー型ウレタン系樹脂ラテックス〔大日本インキ化学工業社製、ハイドラン（登録商標）AP-30F、固形分20%〕75部、及び体積平均粒径が8 μ m（コールターカウンター法による）の球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）GM-0801、ポリメチルメタクリレート〕0.5部からなる組成物を攪拌して裏面層用塗液を得た。

・ロイコ染料含有の複合粒子分散液（A液）の調製

- 20 ロイコ染料として3-ジ（n-ブチル）アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン12部、3-ジエチルアミノ-6, 8-ジメチルフルオラン5部および3, 3-ビス（4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル）-4-アザフタリド3部と、紫外線吸収剤として2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン5部とを、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート（住友バイエルウレタン社製、デスモジュールW）11部、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート（三井武田ケミカル社製、TMXDI）11部からなる混合溶媒に加熱溶解（150℃）し、この溶液をポリビニルアルコール〔クラレ社製、クラレパール（登録商標）PVA-217EE〕8.8部と界面活性剤としてアセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物（日信化学社製、オルフィンE1010）0.5部を含む水溶液100部中に徐々に添加し、ホモジナイザー

を用い、回転数10000rpmの攪拌によって乳化分散した。

この乳化分散液に、水30部、多価アミン化合物（シェル・インターナショナル・ペトロリウム社製、エピキュアT）2.5部を水22.5部に溶解した水溶液を加えて均一化した。この乳化分散液を75℃に昇温し、7時間の重合反応を行ない、体積平均粒子径0.8μm（レーザ光回折法による）の、黒発色性の複合粒子分散液を調製した。

なお、黒発色性の複合粒子分散液の固形分濃度が20%となるように水で調整した。

・B液調製

10 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン25部、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン15部、ポリビニルアルコール〔クラレ社製、クラレポバールPVA-203〕の25%水溶液40部、天然油脂系消泡剤の2%エマルジョン5部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩の5%水溶液10部、及び水50部からなる組成物を横型サンドミル（アイメックス社製、
15 ウルトラビスコムル UVX-2）を用いて、体積平均粒子径が0.3μm（レーザ光回折法による）となるまで粉碎してB液を得た。

・感熱記録層用塗液の調製

A液150部、B液115部、ポリビニルアルコール〔クラレ社製、クラレポバール（登録商標）PVA-235〕の7%水溶液20部、スチレン-ブタジエン系ラテックス〔日本エイアンドエル社製、固形分48%、スマーテックス（登録商標）PA9281〕30部、アイオノマー型ウレタン系樹脂ラテックス〔大日本インキ化学工業社製、ハイドラン（登録商標）AP-30F、固形濃度20%〕
20 50部、アジピン酸ジヒドラジドの5%水溶液8部、及び水30部からなる組成物を攪拌して感熱記録層用塗液を得た。

25 ・保護層用塗液の調製

アイオノマー型ウレタン系樹脂ラテックス〔大日本インキ化学工業社製、ハイドラン（登録商標）AP-30F、固形濃度20%〕100部、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール〔日本合成化学工業社製、ゴーセファイマー（登録商標）OKS-3431、重合度；約2300、ケン化度；約98モル%、アセト

アセチル化変性度：4モル%〕の8%水溶液500部、ポリアミドアミン・エピクロルヒドリンの25%水溶液5部、体積平均粒子径0.8 μ mのカオリン（エンゲルハード社製、UW-90）の60%スラリー50部、ステアリン酸アミド（中京油脂社製、ハイミクロンL271、固形濃度25%、体積平均粒子径0.4 μ m）26部、ステアリルリン酸エステルカリウム塩〔松本油脂製薬社製、ウーポール（登録商標）1800、固形濃度35%〕4部、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物〔セイミケミカル社製、サーフロン（登録商標）S-145〕の10%水溶液15部および水300部からなる組成物を混合攪拌して保護層用塗液を得た。

10 ・感熱記録体の作製

青色透明ポリエチレンテレフタレートフィルム〔商品名：メリネックス（登録商標）914、帝人デュポンフィルム社製、厚さ：175 μ m、ヘーズ値：3%〕の他方の面（裏面）に裏面層用塗液を乾燥後の塗工量が4g/m²となるように塗布乾燥して裏面層を設けた後、一方の面（おもて面）に感熱記録層用塗液と保護層用塗液を、乾燥後の塗布量がそれぞれ23g/m²、4g/m²となるように順次塗布乾燥して感熱記録層及び保護層とを設け、感熱記録体を得た。

実施例 2

実施例1の裏面層用塗液の調製において、体積平均粒径が8 μ mの球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）GM-0801、ポリメチルメタクリレート〕0.5部を3.5部とした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例 3

実施例1の裏面層用塗液の調製において、体積平均粒径が8 μ mの球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）GM-0801、ポリメチルメタクリレート〕0.5部を0.3部とした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例 4

実施例1の裏面層用塗液の調製において、体積平均粒径が8 μ mの球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）GM-0801、ポリメチルメ

タクリレート〕 0.5部を5.0部とした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例5

- 5 実施例1の感熱記録体の作製において、裏面層用塗液の乾燥後の塗布量4 g/m²を0.6 g/m²とした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例6

実施例1の感熱記録体の作製において、裏面層用塗液の乾燥後の塗布量4 g/m²を8 g/m²とした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例7

- 10 実施例1の感熱記録体の作製において、裏面層用塗液の乾燥後の塗布量4 g/m²を0.3 g/m²とした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例8

実施例1の感熱記録体の作製において、裏面層用塗液の乾燥後の塗布量4 g/m²を12 g/m²とした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

15 実施例9

- 実施例1の裏面層用塗液の調製において、コア・シェル型ラテックス〔三井化学社製、バリアスター（登録商標）B-1000、固形分20%〕425部の代わりに、ガラス転移温度33℃のアクリル酸-アクリル酸エステル共重合体ラテックス〔サイデン化学社製、サイピノール（登録商標）X-500-280E、
20 固形分46%〕185部および水240部用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例10

- 実施例1の裏面層用塗液の調製において、コア・シェル型ラテックス〔三井化学社製、バリアスター（登録商標）B-1000、固形分20%〕425部の代
25 わりに、ガラス転移温度88℃のアクリル酸-アクリル酸エステル共重合体ラテックス〔サイデン化学社製、サイピノール（登録商標）EK-106、固形分31%〕275部および水150部用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例11

- 実施例 1 の裏面層用塗液の調製において、コア・シェル型ラテックス〔三井化学社製、バリアスター（登録商標）B-1000、固形分20%〕425部の代わりに、ガラス転移温度10℃のアクリル酸-アクリル酸エステル共重合体ラテックス〔サイデン化学社製、サイビノール（登録商標）EK-32、固形分39%〕
- 5 220部および水205部用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例 1 2

- 実施例 1 の裏面層用塗液の調製において、ウレタン系樹脂ラテックス〔大日本インキ化学工業社製、ハイドラン（登録商標）AP-30F、固形分20%〕7
- 10 5部の代わりに、コア・シェル型ラテックス〔三井化学社製、バリアスター（登録商標）B-1000、固形分20%〕75部用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例 1 3

- 実施例 1 の裏面層用塗液の調製において、体積平均粒径が8 μm の球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）GM-0801、ポリメチルメタクリレート〕0.5部の代わりに、体積平均粒径が4 μm の球状樹脂粒子ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）、ポリメチルメタクリレート〕0.5部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。
- 15

実施例 1 4

- 実施例 1 の裏面層用塗液の調製において、体積平均粒径が8 μm の球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）GM-0801、ポリメチルメタクリレート〕0.5部の代わりに、体積平均粒径が10 μm の球状樹脂粒子ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）、ポリメチルメタクリレート〕0.5部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。
- 20

25 実施例 1 5

- 実施例 1 の保護層用塗液の調製において、アイオノマー型ウレタン系樹脂ラテックス〔大日本インキ化学工業社製、ハイドラン（登録商標）AP-30F、固形濃度20%〕100部の代わりに、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール〔日本合成化学工業社製、ゴーセファイマー（登録商標）OKS-3431、重

合度；約2300、ケン化度；約98モル%〕の8%水溶液250部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例16

5 実施例1の保護層用塗液の調製において、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール〔日本合成化学工業社製、ゴーセファイマー（登録商標）OKS-3431、重合度；約2300、ケン化度；約98モル%〕の8%水溶液500部の代わりに、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール〔日本合成化学工業社製、ゴーセファイマー（登録商標）Z-200、重合度；約1000、ケン化度；約98モル%〕の8%水溶液500部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例17

15 実施例1の保護層用塗液の調製において、ステアリン酸アミド（中京油脂社製、ハイミクロンL271、固形濃度25%）26部およびステアリン酸エステルカリウム塩〔松本油脂製薬社製、ウーポール（登録商標）1800固形濃度35%〕4部の代わりに、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物（セイミケミカル社製、サーフロン（登録商標）S-145）の10%水溶液79部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例18

20 実施例1の保護層用塗液の調製において、ステアリン酸アミド（中京油脂社製、ハイミクロンL271、固形濃度25%）26部代わりに、ポリエチレンワックス〔サンノブコ社製、ノブコート（登録商標）PEM-17、固形濃度40%〕16部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例19

25 実施例1の感熱記録層用塗液の調製において、アイオノマー型ウレタン系樹脂ラテックス（大日本インキ化学工業社製、ハイドラン（登録商標）AP-30F、固形濃度20%）50部の代わりに、スチレン-ブタジエン系ラテックス〔日本エイアンドエル社製、固形分48%、スマーテックス（登録商標）PA9281〕20部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例20

- 実施例 1 の感熱記録層用塗液の調製において、スチレン-ブタジエン系ラテックス〔日本エイアンドエル社製、固形分 48%、スマーテックス（登録商標）P A 9 2 8 1〕30部の代わりに、アイオノマー型ウレタン系樹脂ラテックス（大日本インキ化学工業社製、ハイドラン（登録商標）AP-30F、固形濃度 20%）
- 5 75部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

実施例 2 1

- 実施例 1 の感熱記録層用塗液の調製において、スチレン-ブタジエン系ラテックス〔日本エイアンドエル社製、固形分 48%、スマーテックス（登録商標）P A 9 2 8 1〕30部およびアイオノマー型ウレタン系樹脂ラテックス〔大日本インキ化学工業社製、ハイドラン（登録商標）AP-30F、固形濃度 20%〕5
- 10 0部の代わりに、固形分濃度 41%のポリウレタンアイオノマーを含有する水性媒体中でスチレンモノマーおよびブタジエンモノマーが重合されたラテックス〔パテラコール（登録商標）2090、大日本インキ化学工業社製〕61部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

15 比較例 1

実施例 1 の裏面層用塗液の調製において、体積平均粒径が 8 μm の球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）GM-0801、ポリメチルメタクリレート〕0.5部を0.1部とした以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

20 比較例 2

実施例 1 の裏面層用塗液の調製において、体積平均粒径が 8 μm の球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）GM-0801、ポリメチルメタクリレート〕0.5部を8.0部とした以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

25 比較例 3

実施例 1 の裏面層用塗液の調製において、体積平均粒径が 8 μm の球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）GM-0801、ポリメチルメタクリレート〕0.5部の代わりに、体積平均粒径が 20 μm の球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）、ポリメチルメタクリレート〕0.5部

を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

比較例 4

- 実施例 1 の裏面層用塗液の調製において、体積平均粒径が $8\ \mu\text{m}$ の球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）GM-0801、ポリメチルメ
5 タクリレート〕0.5部の代わりに、体積平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ の球状樹脂粒子0.5部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

〔感熱記録体の評価〕

- かくして得られた各々の感熱記録体について、以下の評価を行い、その結果を
10 表 1 に示す。

耐ブロッキング性

- 感熱記録体（ $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ ）のおもて面を上にして5枚束ね、その上に
質量200gの銅板（ $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ ）を重ね、 40°C 、 $90\% \text{RH}$ 下に7
日間放置した後、上から2枚目の裏面と上から3枚目の感熱記録体のおもて面と
15 の耐ブロッキング性の度合いを目視判定した。

◎：感熱記録体のおもて面にブロッキングの跡が全く見られない。

○：感熱記録体のおもて面にブロッキングの跡が僅か見られる。

△：感熱記録体のおもて面にブロッキングの跡が少し見られる。

×：感熱記録体のおもて面にブロッキングの跡が多く見られる。

20 耐重送性

A4サイズの感熱記録体40枚を 23°C 、 $50\% \text{RH}$ 下に2時間放置した後、
感熱記録体を感熱プリンター（商品名：NP1660M、CODONICS社製）
で記録した際、感熱記録体の耐重送性の度合いを判定した。

☆：重送が全くない。

- 25 ◎：重送が1回ある。

○：重送が2～3回ある。

×：重送が4回以上ある。

耐カール性

A4サイズの感熱記録体のカール面を上にして平置きし、4角の高さを測定し

- て、その平均値（単位：mm）をカール値とした。カール値が低いほど耐カール性に優れている。なお、記録面側カールを「+」、裏面側カールを「-」とした。記録前のカール測定は、23℃、15%RH下に2時間放置後のカール値と23℃、50%RH下に2時間放置後のカール値を測定した。記録後のカール値は、23℃、50%RH下に2時間放置した後の感熱記録体を感熱プリンター（商品名：NP1660M、CODONICS社製）で記録し、記録直後に23℃、15%RH下に30分放置した後のカール値、および23℃、50%RH下に30分放置した後のカール値を測定した。

摩擦係数

- 10 感熱記録体の表裏間の静摩擦係数をASTM D4521-96 (Horizontal Plane Method) に準拠して測定した。

裏面層の厚さ

感熱記録体の断面の電子顕微鏡写真から、裏面層の厚さ（ μm ）を測定した。

ヘーズ値

- 15 感熱記録体のヘーズ値をヘーズメーター（TC-HIV型、東京電色社製）にて測定した（JIS K 7136に基づく）。

耐ヘッド粕付着性

感熱プリンター（UP-930、ソニー社製）で5m記録し、サーマルヘッドへの粕付着の度合を目視判定した。

- 20 ◎：サーマルヘッドへの粕付着が全く見られない。
○：サーマルヘッドへの粕付着が少し見られる。
×：サーマルヘッドへの粕付着が多く見られる。

記録部の耐表面荒れ性および光沢度

- 25 光沢度計（商品名：GM-26D、村上色彩技術研究所製）を用いて、感熱記録体の未記録部、およびサーマルヘッド（抵抗値520 Ω 、8ドット/mm、0.015mm²/ドット、印加パルス幅2msec、印加パルス周期5msec、線圧0.02MPa/cm）により30mJ/mm²（低エネルギー）および80mJ/mm²（高エネルギー）のエネルギーで記録された記録部の光沢度（ISO 8254-1に基づく）を入射角75度で測定した。

また、記録部の耐表面荒れ性は、高エネルギーで記録された記録部を黙視で観察し、下記のごとく判定した。

◎：記録部表面が、ほとんど荒れていない。

○：記録部表面が、少し荒れている。

5 ×：記録部表面が、かなり荒れている。

耐ニジミ性

前記の高エネルギーで記録された記録部におけるニジミ下記のごとく目視判定した。

◎：記録エッジ部に、ニジミがない。

10 ×：記録エッジ部に、ニジミがある

表 1

	裏面層				耐カール性(mm)				静摩擦係数	耐フロッギング性	ヘーズ値	耐ヘッド粘付着性	記録部の耐表面荒れ性	光沢度(%)			耐シミ性
	樹脂粒子平均径(μm)	樹脂粒子含有比率(%)	厚さ(μm)	主接着剤のTg(°C)	記録前(23°C)		記録後(23°C)							未記録部	低エネルギー部	高エネルギー部	
					50%RH	15%RH	50%RH	15%RH									
実施例1	8	0.5	4	218	+1	+4	+4	-4	◎	☆	34%	◎	◎	91	92	94	○
実施例2	8	3.4	4	218	+1	+4	+4	-4	◎	☆	33%	◎	◎	91	92	94	○
実施例3	8	0.3	4	218	+1	+4	+4	-4	◎	☆	34%	◎	◎	91	92	94	○
実施例4	8	4.8	4	218	+1	+4	+4	-4	◎	☆	40%	◎	◎	91	92	94	○
実施例5	8	0.5	0.6	218	+2	+5	+5	0	◎	☆	32%	◎	◎	91	92	94	○
実施例6	8	0.5	8	218	-1	+1	+2	-3	◎	☆	38%	◎	◎	91	92	94	○
実施例7	8	0.5	0.3	218	+4	+6	+7	+1	◎	○	32%	◎	◎	91	92	94	○
実施例8	8	0.5	12	218	-2	+2	+1	-5	○	◎	41%	◎	◎	91	92	94	○
実施例9	8	0.5	4	33	+2	+5	+6	+2	◎	☆	33%	◎	◎	91	92	94	○
実施例10	8	0.5	4	88	+1	+5	+5	-3	◎	☆	34%	◎	◎	91	92	94	○
実施例11	8	0.5	4	10	0	+5	+7	+5	○	○	33%	◎	◎	91	92	94	○
実施例12	8	0.5	4	218	+1	+4	+4	-3	○	☆	34%	◎	◎	91	92	94	○
実施例13	4	0.5	4	218	+1	+4	+4	-4	◎	☆	35%	◎	◎	91	92	94	○
実施例14	10	0.5	4	218	+1	+4	+4	-4	◎	☆	34%	◎	◎	91	92	94	○
実施例15	8	0.5	4	218	+1	+4	+4	-4	◎	☆	32%	◎	◎	93	93	91	○
実施例16	8	0.5	4	218	+1	+4	+4	-4	◎	☆	34%	◎	×	90	91	80	○
実施例17	8	0.5	4	218	+1	+4	+4	-4	◎	☆	31%	×	○	94	94	93	○
実施例18	8	0.5	4	218	+1	+4	+4	-4	◎	☆	33%	○	◎	92	91	93	○
実施例19	8	0.5	4	218	+1	+4	+4	-4	◎	☆	32%	◎	◎	91	92	94	×
実施例20	8	0.5	4	218	+1	+4	+4	-4	◎	☆	33%	◎	◎	91	92	94	×
実施例21	8	0.5	4	218	+1	+4	+4	-4	◎	☆	32%	◎	◎	91	92	94	○
比較例1	8	0.1	4	218	+1	+4	+4	-4	○	×	31%	◎	◎	91	92	94	○
比較例2	8	7.4	4	218	+1	+4	+4	-4	◎	△	52%	◎	◎	91	92	94	○
比較例3	20	0.5	4	218	+1	+4	+4	-4	△	△	32%	◎	◎	91	92	94	○
比較例4	1	0.5	4	218	+1	+4	+4	-4	×	×	31%	◎	◎	91	92	94	○

産業上の利用可能性

- 表 1 に記載されているように、本発明の感熱記録体は 40℃、90%RH の条件下に曝されても、おもて面と裏面とが密着して、ブロッキングすることのない
- 5 効果を有するものである。

請求の範囲

1. (a)透明フィルム、
(b)該透明フィルム的一方の面に形成された、電子供与性化合物、電子受
5 容性化合物および接着剤を含有する感熱記録層、
(c)該感熱記録層上に形成された、水性樹脂を主成分とする保護層、
(d)該透明フィルムの他方の面に形成された、顔料および接着剤を含有す
る裏面層
を備えた感熱記録体であって、裏面層中に、体積平均粒径 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ の
10 球状樹脂粒子を裏面層に対して $0.2 \sim 5.0$ 質量%含有する感熱記録体。

2. 裏面層の平均厚さが、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、かつ、裏面層中の球状樹
脂粒子の体積平均粒径より小さい請求項 1 記載の感熱記録体。

15 3. 裏面層中の接着剤が、 $180 \sim 250^\circ\text{C}$ のガラス転移温度を有する請求項
1 記載の感熱記録体。

4. 裏面層中の接着剤が、ガラス転移温度 $180 \sim 250^\circ\text{C}$ の（メタ）アクリ
ルアミド系樹脂接着剤である請求項 1 記載の感熱記録体。
20 5. 裏面層の接着剤が、更に、アイオノマー型ウレタン系樹脂を含有する請求
項 4 記載の感熱記録体。

6. 保護層中の水性樹脂が、重合度 $1500 \sim 3000$ 、ケン化度 95 モル%
25 以上のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールである請求項 1 記載の
感熱記録体。

7. 保護層が、さらに水性樹脂としてアイオノマー型ウレタン系樹脂を含有す
る請求項 6 記載の感熱記録体。

8. アイオノマー型ウレタン系樹脂が、アセトアセチル変性ポリビニルアルコールに対して10～60質量%の量で存在する請求項6記載の感熱記録体。
- 5
9. 保護層が、更に、アルキルリン酸塩、ワックスおよび高級脂肪酸アミドからなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物と、フッ素系界面活性剤を含有する請求項1記載の感熱記録体。
- 10
10. アルキルリン酸塩、ワックスおよび高級脂肪酸アミドからなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物とフッ素系界面活性剤との合計量が、保護層に対して0.5～15質量%である請求項9記載の感熱記録体。
- 15
11. フッ素系界面活性剤に対して、アルキルリン酸塩、ワックスおよび高級脂肪酸アミドからなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物が50～800質量%の量で存在する請求項9記載の感熱記録体。
- 20
12. 保護層が、ワックスおよび高級脂肪酸アミドからなる群から選ばれた化合物、アルキルリン酸塩及びフッ素系界面活性剤を含有する請求項1記載の感熱記録体。
13. 保護層が、アルキルリン酸塩、高級脂肪酸アミド及びフッ素系界面活性剤を含有する請求項1記載の感熱記録体。
- 25
14. 感熱記録層中の接着剤が、アイオノマー型ウレタン系樹脂およびスチレンーブタジエン系樹脂である請求項1記載の感熱記録体。
15. アイオノマー型ウレタン系樹脂100質量部に対してスチレンーブタジエン系樹脂が100～300質量部存在している請求項14記載の感熱

記録体。

16. 感熱記録層中の電子供与性化合物が、ロイコ染料であり、該ロイコ染料が、
樹脂膜に内包されたマイクロカプセル形態または樹脂中に含有された複
5 合粒子の形態にある請求項1に記載の感熱記録体。
17. 感熱記録層の厚さが15～30 μm である請求項14記載の感熱記録体。
18. 透明フィルムが、厚さ40～250 μm のポリエチレンテレフタレートフ
10 イルムである請求項1記載の感熱記録体。
19. 感熱記録体のヘーズ値が、10～50%である請求項1記載の感熱記録体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11403

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B41M5/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B41M5/26-40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 5593938 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 January, 1997 (14.01.97), Column 7, lines 23 to 48; column 13, line 24 to column 15, line 20; column 17, lines 25 to 46 & JP 7-314898 A	1, 2, 18, 19 3-17
X Y	JP 10-193796 A (Ricoh Co., Ltd.), 28 July, 1998 (28.07.98), Par. Nos. [0013] to [0015], [0038] to [0040], [0050] to [0051] (Family: none)	1, 2, 18, 19 3-17
Y A	EP 1208995 A2 (Ricoh co., Ltd.), 29 May, 2002 (29.05.02), Claim 18; Par. Nos. [0064], [0114] & JP 2002-219872 A	1, 2, 18, 19 3-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
05 December, 2003 (05.12.03)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2003 (24.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11403

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 9-193551 A (Ricoh co., Ltd.), 29 July, 1997 (29.07.97), Claim 6; Par. Nos. [0013], [0035] to [0038], [0054], [0055] (Family: none)	1, 2, 18, 19 3-17
Y A	US 5883042 A (Agfa-Gevaert), 16 March, 1999 (16.03.99), Column 2, line 29 to column 3, line 20; column 4, lines 42 to 62; column 5, lines 58 to 63; column 19, lines 43 to 63; column 22, table 2 & JP 10-95170 A Par. Nos. [0011], [0116], [0127]	1, 2, 3, 18, 19 4-17
P, X P, Y	JP 2002-331752 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 November, 2002 (19.11.02), Par. No. [0122] (Family: none)	1, 2, 3, 18, 19 4-17
P, X P, Y	JP 2002-331753 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 November, 2002 (19.11.02), Par. No. [0121] (Family: none)	1, 2, 3, 18, 19 4-17
E, X E, Y	JP 2003-266943 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 25 September, 2003 (25.09.03), Par. Nos. [0100] to [0105] (Family: none)	1, 2, 3, 18, 19 4-17
E, X E, Y	JP 2003-276329 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 30 September, 2003 (30.09.03), Par. Nos. [0149] to [0152] (Family: none)	1, 2, 3, 18, 19 4-17
Y	US 5919729 A (Ricoh Co., Ltd.), 06 July, 1999 (06.07.99), Full text & JP 9-263049 A	3-5
Y	US 5409881 A (Ricoh Co., Ltd.), 25 April, 1995 (25.04.95), Full text & JP 5-318926 A	3-5
Y	JP 6-32056 A (Ricoh Co., Ltd.), 08 February, 1994 (08.02.94), Full text (Family: none)	3-5
Y	JP 9-220857 A (Ricoh Co., Ltd.), 26 August, 1997 (26.08.97), Full text (Family: none)	3-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11403

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-290822 A (Oji Paper Co., Ltd.), 07 November, 1995 (07.11.95), Par. Nos. [0028], [0034]; full text (Family: none)	5-8
Y	JP 9-226252 A (Oji Paper Co., Ltd.), 02 September, 1997 (02.09.97), Claim 1; Par. No. [0012] (Family: none)	6-8
Y	JP 10-157299 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 16 June, 1998 (16.06.98), Claim 3; Par. Nos. [0090], [0091] (Family: none)	9-13
Y	JP 11-115311 A (Oji Paper Co., Ltd.), 27 April, 1999 (27.04.99), Par. Nos. [0024], [0026], [0043], [0044] (Family: none)	6, 9-13
Y	JP 11-70735 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99), Claims 1, 2 (Family: none)	9-13, 16
P, A	JP 2002-301868 A (Oji Paper Co., Ltd.), 15 October, 2002 (15.10.02), Full text (Family: none)	6, 9-13
Y	JP 2000-6520 A (Oji Paper Co., Ltd.), 11 January, 2000 (11.01.00), Full text (Family: none)	14-17
A	JP 9-175019 A (Oji Paper Co., Ltd.), 08 July, 1997 (08.07.97), Full text (Family: none)	1-13
P, A	JP 2003-127543 A (Oji Paper Co., Ltd.), 08 May, 2003 (08.05.03), Full text (Family: none)	1-13
P, A	JP 2002-326456 A (Oji Paper Co., Ltd.), 12 November, 2002 (12.11.02), Full text (Family: none)	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11403

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(see extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11403

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

The matter common to claims 1 to 19 is, as is described in claim 1, "A thermal recording material, which comprises (a) a transparent film, (b) a thermal recording layer which is formed on one surface of said transparent film and comprises an electron donating compound, an electron accepting compound and an adhesive, (c) a protective layer which is formed on said thermal recording layer and comprises an aqueous resin defined in the specification as a primary component, and (d) a backing layer which is formed on the other surface of said transparent film and comprises a pigment and an adhesive, wherein the backing layer contains spherical resin particles having a volume average particle diameter of 2 to 15 μm in an amount of 0.2 to 5.0 mass % relative to the backing layer". A search has revealed that this common matter (the thermal recording material according to claim 1) is not novel, because it is described in documents US 5593983 A (Fuji Photo Co., Ltd) 14 January, 1997 (14.01.97) and JP 10-193796 A (Ricoh Co., Ltd.) 28 July, 1998 (28.04.98).

This common matter 1 is not a special technical feature in the meaning of PCT Rule 13. 2, the second sentence.

Therefore, there is no matter being common to all the claims.

Since there is no other matter which is common to all the claims and is considered to be a special technical feature in the meaning of PCT Rule 13. 2, the second sentence, there is no special technical feature in the meaning of PCT Rule 13. 2, the second sentence, among those different inventions. Therefore, the technical linkage in the meaning of PCT Rule 13. 1 cannot be found among those different inventions.

Accordingly, claims 2 to 19 describe the following seven inventions:

1. claim 2; the thermal recording material according to claim 1, wherein said backing layer has a specified average thickness,
2. claims 3 to 5; the thermal recording material according to claim 1, wherein said backing layer contains a specified adhesive,
3. claims 6 to 8; the thermal recording material according to claim 1, wherein said preventive layer contains a specified adhesive,
4. claims 9 to 13; the thermal recording material according to claim 1, wherein said preventive layer contains a specified type of lubricating agent or the like,
5. claims 14 to 17; the thermal recording material according to claim 1, wherein said thermal recording layer contains a specified type of adhesive or the like,
6. claim 18; the thermal recording material according to claim 1, wherein said transparent film has a specified range of thickness, and
7. claim 19; the thermal recording material according to claim 1, wherein

said material has a limited range of haze.

The international search was carried out for the inventions 1 and 2 firstly described, and a partial search report for claims 18 and 19 was also prepared

before the request of an additional fee, since the additional search could be done with a little additional burden.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/11403

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ B41M 5/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ B41M 5/26-40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US 5593938 A (Fuji Photo Film Co., Ltd) 1997. 01. 14, 第7欄第23-48行, 第13欄第24行-第15欄第2 0行, 第17欄第25-46行 & JP 7-314898 A	1, 2, 18, 19 3-17
X Y	JP 10-193796 A (株式会社リコー) 1998. 07. 28, [0013]-[0015], [0038]-[0040], [0050]-[00 51], (ファミリーなし)	1, 2, 18, 19 3-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 12. 03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美



2H

9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	EP 1208995 A2 (Ricoh company, Ltd.) 2002. 05. 29, Claim 18, [0064], [0114] & JP 2002-219872 A	1, 2, 18, 19 3-17
Y A	JP 9-193551 A (株式会社リコー) 1997. 07. 29, 請求項6, [0013], [0035]-[0038], [0054], [0055], (ファミリーなし)	1, 2, 18, 19 3-17
Y A	US 5883042 A (Agfa-Gevaert) 1999. 03. 16, 第2欄第29行-第3欄第20行, 第4欄第42-62行, 第5欄第58-63行, 第19欄第43-63行, 第22欄TABLE 2 & JP 10-95170 A, [0011], [0116], [0127]	1, 2, 3, 18, 19 4-17
PX PY	JP 2002-331752 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 11. 19, [0122] (ファミリーなし)	1, 2, 3, 18, 19 4-17
PX PY	JP 2002-331753 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 11. 19, [0121] (ファミリーなし)	1, 2, 3, 18, 19 4-17
EX EY	JP 2003-266943 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 09. 25, [0100]-[0105] (ファミリーなし)	1, 2, 3, 18, 19 4-17
EX EY	JP 2003-276329 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 09. 30, [0149]-[0152] (ファミリーなし)	1, 2, 3, 18, 19 4-17
Y	US 5919729 A (Ricoh Company, Ltd.) 1999. 07. 06, 全文& JP 9-263049 A	3-5
Y	US 5409881 A (Ricoh Company, Ltd.) 1995. 04. 25, 全文& JP 5-318926 A	3-5
Y	JP 6-32056 A (株式会社リコー) 1994. 02. 08, 全文 (ファミリーなし)	3-5
Y	JP 9-220857 A (株式会社リコー) 1997. 08. 26, 全文 (ファミリーなし)	3-5
Y	JP 7-290822 A (王子製紙株式会社) 1995. 11. 07, [0028], [0034], 全文 (ファミリーなし)	5-8
Y	JP 9-226252 A (王子製紙株式会社) 1997. 09. 02, 請求項1, [0012] (ファミリーなし)	6-8

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-157299 A (富士写真フイルム株式会社) 1998.06.16, 請求項3, [0090], [0091] (ファミリーなし)	9-13
Y	JP 11-115311 A (王子製紙株式会社) 1999.04.27, [0024], [0026], [0043], [0044] (ファミリーなし)	6, 9-13
Y	JP 11-70735 A (富士写真フイルム株式会社) 1999.03.16, 請求項1,2 (ファミリーなし)	9-13, 16
PA	JP 2002-301868 A (王子製紙株式会社) 2002.10.15, 全文 (ファミリーなし)	6, 9-13
Y	JP 2000-6520 A (王子製紙株式会社) 2000.01.11, 全文 (ファミリーなし)	14-17
A	JP 9-175019 A (王子製紙株式会社) 1997.07.08, 全文 (ファミリーなし)	1-13
PA	JP 2003-127543 A (王子製紙株式会社) 2003.05.08, 全文 (ファミリーなし)	1-13
PA	JP 2002-326456 A (王子製紙株式会社) 2002.11.12, 全文 (ファミリーなし)	1-13

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲 1-19 に共通の事項は、請求の範囲第 1 項に記載された、「(a)透明フィルム、(b)該透明フィルムの一側の面に形成された、電子供与性化合物、電子受容性化合物および接着剤を含有する感熱記録層、(c)該感熱記録層上に形成された、水性樹脂を主成分とする保護層、(d)該透明フィルムの他方の面に形成された、顔料および接着剤を含有する裏面層 を備えた感熱記録体であって、裏面層中に、体積平均粒径 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ の球状樹脂粒子を裏面層に対して $0.2 \sim 5.0$ 質量%含有する感熱記録体」である。しかしながら、調査の結果、この共通事項（請求の範囲 1 記載の感熱記録体）については、文献 US 5593938 A (Fuji Photo Film Co., Ltd) 1997. 01. 14 及び JP 10-193796 A (株式会社リコー) 1998. 07. 28 に記載されているから新規でないことが明らかになった。

PCT 規則 13. 2 の第 2 文の意味において、この共通事項 1 は、特別な技術的特徴ではない。それ故、請求の範囲全てに共通の事項はない。

PCT 規則 13. 2 の第 2 文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通事項は存在しないので、それらの相違する発明の間に PCT 規則 13. 2 の第 2 文の意味において特別な技術的特徴は存在しないので、それらの相違する発明の間に PCT 規則 13. 1 の意味における技術的な関連を見い出すことはできない。

したがって、請求の範囲 2-19 は、次の 7 発明が記載されている。

1. 請求の範囲 2 ; 請求の範囲 1 の感熱記録体に対し、裏面層の平均厚さを定め感熱記録体
2. 請求の範囲 3-5 ; 請求の範囲 1 の感熱記録体に対し、裏面層の接着剤を定めた感熱記録体
3. 請求の範囲 6-8 ; 請求の範囲 1 の感熱記録体に対し、保護層の接着剤を定めた感熱記録体
4. 請求の範囲 9-13 ; 請求の範囲 1 の感熱記録体に対し、保護層の滑剤の種類等を定めた感熱記録体
5. 請求の範囲 14-17 ; 請求の範囲 1 の感熱記録体に対し、感熱記録層の接着剤等を定めた感熱記録体
6. 請求の範囲 18 ; 請求の範囲 1 の感熱記録体に対し、透明フィルムの厚さの範囲を限定した感熱記録体
7. 請求の範囲 19 ; 請求の範囲 1 の感熱記録体に対し、そのヘーズ値の範囲を限定した感熱記録体

ここで、最初に記載されている発明 1, 2 について、国際調査を行ったが、請求の範囲 18, 19 についても、格段の調査負担を要することなく調査できたので、追加手数料を請求する以前に、部分的に調査報告を作成した。